

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-339554

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

H01B 1/00
C09D 5/24
H01B 1/22
H01J 11/02
H05K 1/09

(21)Application number : 11-070047

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 16.03.1999

(72)Inventor : KOJIMA HIDEKI
OKINO AKIKO
MASAKI YOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 10 70428 Priority date : 19.03.1998 Priority country : JP

(54) CONDUCTIVE POWDER, CONDUCTIVE PASTE, PLASMA DISPLAY AND SUBSTRATE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a fine pattern for a circuit pattern to be formed or the electrode of a plasma display substrate, reduce the thickness, and reduce the resistance by setting the average particle size and tap density within specified ranges, respectively.

SOLUTION: This conductive powder has an average particles size of 0.5-2 μm and a tap density of 2-7 g/cm³. The specific surface area of the conductive powder is preferably set to 0.4-1.5 m²/g. It further preferably contains 50 wt.% or more of at least one of Ag, Au, Pd, Ni and Pt. OF these metal powders, the one containing 70 wt.% or more of Ag is preferably used from the point of cost and burning property. A conductive paste containing such a conductive powder and an organic component as essential components preferably consists of a photosensitive conductive paste whose organic component preferably contains a photoreactive compound. As the photoreactive compound, an acrylate or methacrylate compound is preferably used.

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY
THIS PAGE IS A MICROFILM COPY

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 特 許 公 報 (B 2) (11) 特許番号
特許第3520798号
(P 3 5 2 0 7 9 8)
(45) 発行日 平成16年 4 月19日 (2004. 4. 19) (24) 登録日 平成16年 2 月13日 (2004. 2. 13)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I
H01B 1/22		H01B 1/22 A
G03F 7/004	501	G03F 7/004 501
7/027	502	7/027 502
H01B 1/00		H01B 1/00 F
H01J 9/02		H01J 9/02 F

請求項の数 8 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-70047	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年 3 月16日 (1999. 3. 16)	(72) 発明者	小島 英樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(65) 公開番号	特開平11-339554	(72) 発明者	沖野 暁子 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(43) 公開日	平成11年12月10日 (1999. 12. 10)	(72) 発明者	正木 孝樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
審査請求日	平成14年 2 月14日 (2002. 2. 14)	審査官	前田 佳与子
(31) 優先権主張番号	特願平10-70428		
(32) 優先日	平成10年 3 月19日 (1998. 3. 19)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイ用導電ペーストならびにプラズマディスプレイおよびその基板

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径が 0. 5 ～ 2 μ m で、かつタップ密度が 3 ～ 7 g / c m³ であり、さらに比表面積が 0. 4 ～ 1. 5 m² / g である導電性粉末と有機成分とを必須成分とすることを特徴とするプラズマディスプレイ用導電ペースト。

【請求項 2】 導電性粉末が、A g、A u、P d、N i および P t の群から選ばれる少なくとも一種を 5 0 重量% 以上含有することを特徴とする請求項 1 記載のプラズマディスプレイ用導電ペースト。

【請求項 3】 導電性粉末が A g を 7 0 重量% 以上含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のプラズマディスプレイ用導電ペースト。

【請求項 4】 有機成分として、光反応性の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか記載のプ

2

ラズマディスプレイ用導電ペースト。

【請求項 5】 光反応性の化合物がアクリル酸エステル化合物もしくはメタクリル酸エステル化合物であることを特徴とする請求項 4 記載のプラズマディスプレイ用導電ペースト。

【請求項 6】 プラズマディスプレイ用基板の電極の形成用であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか記載のプラズマディスプレイ用導電ペースト。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれか記載のプラズマディスプレイ用導電ペーストを用いたことを特徴とするプラズマディスプレイ用基板。

【請求項 8】 請求項 7 記載のプラズマディスプレイ用基板を用いたことを特徴とするプラズマディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、回路パターンの形成に用いられる導電性粉末および導電ペーストに関するものであり、特にプラズマディスプレイ、プラズマディスプレイ用基板の電極の形成用の導電性粉末および導電ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、回路基板表面の導体の回路形成方法としてスクリーン印刷法が用いられている。このスクリーン印刷法では、導電性粉末を有機樹脂等有機成分、導体と基板とを接着するガラス等の成分とともに混合した導電ペーストを基板表面にスクリーン印刷により印刷することにより、導体回路を所定パターンに形成している。

【0003】近年、回路基板材料において、小型化、薄膜化、高密度化、高精細化、高信頼性の要求が高まっており、それに伴って、パターン加工技術の向上が望まれている。特に、プラズマディスプレイパネル（PDP）用基板の電極部分に関しては、回路基板と異なり対角20インチから40インチを越すような大型基板上でのパターン形成精度や、その上での高精細化、薄膜化が望まれている。

【0004】カラー表示に適した3電極構造の面放電型PDPには、一方のガラス基板上に形成される互いに平行に隣接した一対の表示電極からなる複数の電極対と、このガラス基板と僅少な間隙を介して配置されるもう一方のガラス基板上に形成される、前記電極対と直交するように配置される複数のアドレス電極とがある。

【0005】アドレス電極は、対応するパターンを有するスクリーン印刷版を用いたスクリーン印刷法でガラス基板上に銀ペーストなどを印刷した後、焼成して形成されてきた。しかしながら、スクリーン印刷法では、スクリーンメッシュの大きさ、パターン精度、印刷条件などの最適化を図っても電極パターンの幅を100 μ m以下に細かくすることは難しく、また、電極断面形状が「かまぼこ形」になりやすいため、ファインパターン化には限界があった。この「かまぼこ形」は「矩形」と比べて同じ厚みでも断面積が小さくなるので、抵抗が高くなる。さらに、スクリーン印刷法では、印刷版の精度が、製版の精度に依存するので印刷版が大きくなるとパターンの寸法誤差が大きくなってしまう。このため25インチ以上の大面積のPDPの場合に、高精細なものの作製が技術的に困難となっている。

【0006】面放電型PDPでは、背面ガラス基板にアドレス電極および隔壁が設けられ、その後に蛍光体層が形成される。アドレス電極上に隔壁は次の方法で形成される。すなわち、電極となる銀ペーストを印刷し乾燥した後、隔壁用の絶縁ガラスペーストを所望の高さになるように10～15回重ねて印刷し乾燥する。その後、銀ペーストと絶縁ガラスペーストを同時に焼成してアドレス電極および隔壁を形成することができる。しかしなが

ら、大型のPDPになればなるほどガラス基板の一端を基準として隔壁用の位置合わせを行うと、ガラス基板の他端では誤差の累積からアドレス電極と隔壁との間に大きな位置ずれが生じてしまう。このため、高精細なプラズマディスプレイの背面ガラス基板が得られず、大型化が非常に制限されるようになり、問題点の解決が必要となっている。

【0007】これらスクリーン印刷法の欠点を改良する方法として、特開平1-206538号公報、特開平1-296534号公報および特開昭63-205255号公報に記載されているように絶縁ペーストを焼成後、導電ペーストを印刷し焼成して電極形成の改良を図ったもの、電極形成にフォトリソグラフィ技術を用いたもの、およびフォトレジストを用いて導電ペーストをパターンニングする方法が提案されているが、微細パターン形成に加えて低抵抗化と大型化を同時に満足する電極を得る技術としては十分ではなかった。

【0008】また、特開昭63-392504号公報、特開平2-268870号公報、特開平3-171690号公報および特開平3-180092号公報では、導電ペーストの組成を検討したもの、導電ペースト中の有機成分として感光性樹脂を添加したいわゆる感光性導電ペーストを用いて、フォトリソグラフィ技術により微細パターン化を図ったもの、および金属粉末径の最適化を図ったものが提案されているが、これらの技術も微細パターン形成と低抵抗化および大型化を同時に満足する電極としては十分ではなかった。さらに特開平3-163727号公報、特開平5-271576号公報では、プラズマディスプレイパネル用の電極として、感光性導電ペースト法で形成されたものが提案されているが、低抵抗に加えて基板との接着強度が高い電極としては十分ではなかった。

【0009】また、特開平7-320533号公報では、導電性微粉末のタップ密度、粒径の最適化、およびその導電性微粉末を用いた感光性導電ペーストを用いての微細パターン化を図ったものが提案されているが、導電性微粉末が2 μ m以下であると光の散乱が多く、マスクにて被覆した部分までも光硬化してしまい良好な回路パターン形成はできないため、粒径が2～8 μ mと大きくする必要があり、導体厚みを薄くした場合にピンホールの発生が起こり、薄膜化が達成できなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、形成する回路パターンやプラズマディスプレイ、プラズマディスプレイ用基板の電極に対して、微細パターンの形成が可能であり、厚みを薄くでき、低抵抗にできる導電性粉末および導電ペーストを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、平均粒径が0.5～2 μ mで、かつタップ密度が3～7g/

cm^3 であり、さらに比表面積が $0.4 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である導電性粉末と有機成分とを必須成分とすることを特徴とするプラズマディスプレイ用導電ペーストである。

【0012】また本発明は、上記のプラズマディスプレイ用導電ペーストを用いたことを特徴とするプラズマディスプレイ用基板またはプラズマディスプレイである。

【0013】

【0014】

【0015】

【発明の実施の形態】導電性粉末は、通常、有機成分や基板との接着成分等とともに混合され、導電ペーストの形で回路パターン形成に使われる。そのため、導電性粉末の最適化は使用される導電ペーストの設計とともに行われる。

【0016】現在のところ、導電ペースト中に感光成分を持たせた感光性導電ペーストを使用して、フォトリソグラフィ技術を用いて回路パターンを形成する方法が最も精度良く高精細なパターンの形成ができる方法であり、本発明者らは、この感光性導電ペーストについて、そこに用いる導電性粉末をも視野に入れた最適化を行った。その結果、フォトリソグラフィ法による回路パターン形成での考慮点は、塗布されたペーストの下部まで感光できることとマスクにて被覆した部分への光硬化広がり小さくすることであり、これらの点は、光を透過せず表面散乱させる導電性粉末と光の通り道となる有機成分のバランスにより達成されたとの結論を得た。

【0017】従来は、特開平7-320533号公報でも記述されているように、導電性粉末が $2 \mu\text{m}$ 以下の微粉末では散乱が多く、マスクにて被覆した部分までも光硬化してしまい良好な回路パターン形成はできないと考えられてきた。

【0018】しかし、本発明者らは $2 \mu\text{m}$ 以下の導電性粉末でもその分散性を確保することにより、有機成分量を減らした感光性導電ペーストを作製、使用することによって、上記問題点は解決できるとの結論を得た。そこで、本発明においては、導電性粉末の良好な分散性を示すパラメーターとして、平均粒径とタップ密度、さらには比表面積を選択し、それらによる導電性粉末の最適化規定を行った。

【0019】このため本発明の導電性粉末は、平均粒径が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ である必要がある。ここで、平均粒径の測定は、レーザ式粒度分布測定装置（マイクロトラック9320-X100）を使用し、測定サンプルは導電性粉末約 0.5 g を純水約 100 ml に添加したもの、分散条件は $380 \mu\text{A}$ 5分間にて測定を行うものとする。

【0020】 $2 \mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有する導電性粉末を導電ペーストに用いることによって、 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ という薄い厚みでも、ピンホール、断線などの欠陥がなく、

低抵抗の回路パターンを得ることが可能になる。平均粒径が $2 \mu\text{m}$ より大きい場合には、ペースト塗布膜表面が粗くなり、厚さ $4 \mu\text{m}$ 以下の薄膜ではピンホールや断線が発生し、回路パターン形成の歩留まりが低下する。回路パターンの厚みは、触針式粗さ計（例えば（株）小坂研究所製表面粗さ測定器SE-3300）等によって測定するものとする。

【0021】平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ より小さい場合は、凝集性が非常に高いため粉体が高度に分散した状態でペーストを得ることが困難である。また、フォトリソグラフィ技術を用いる場合に、光の散乱などの障害のために微細な回路パターンの形成が困難である。

【0022】また、本発明の導電性粉末のタップ密度は $3 \sim 7 \text{ g}/\text{cm}^3$ であることが必要であり、好ましくは $3 \sim 5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $4 \sim 5 \text{ g}/\text{cm}^3$ である。タップ密度が小さくなるほど、形成される回路パターンの導電性粉末の密度が下がり、高抵抗化やピンホール等の欠陥が生じやすくなる。ここで、 $3 \text{ g}/\text{cm}^3$ より小さくなると、形成される回路パターンにピンホールや断線が発生し、回路パターン形成の歩留まりが低下する。

【0023】また、タップ密度が大きくなるほど、低抵抗化が図れるが、フォトリソグラフィ技術を用いる場合には、感光に用いる紫外線のペースト下部への透過性が悪くなっていく。このため、タップ密度が $7 \text{ g}/\text{cm}^3$ より大きくなると、フォトリソグラフィ技術を用いる場合に、回路パターンの形成が困難となる。

【0024】タップ密度が $3 \sim 7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $3 \sim 5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $4 \sim 5 \text{ g}/\text{cm}^3$ の範囲にあると紫外線透過性が良く、形成する回路パターンの精度が向上する。さらに、ペーストの塗布性が良好で緻密な塗布膜が得られる。

【0025】導電性粉末の形状は特に限定されないが、より緻密な導体膜を形成した方が抵抗が低くなるので、粒状または球状の粒子が好ましい。

【0026】さらに本発明においては、導電性粉末の比表面積は、 $0.4 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。比表面積が $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、回路パターンの精度の点で特に優れ、また $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、フォトリソグラフィ技術を用いる場合の光の散乱が少なく、ペーストの下部まで十分硬化が進み、現像時に剥がれが生じることがない。

【0027】また導電性粉末は、Ag, Au, Pd, NiおよびPtの群から選ばれる少なくとも1種を50重量%以上含むことが好ましく、ガラス基板上に 600°C 以下の温度で焼き付けできる理論抵抗値の低い金属粉末が好ましい。これらは、単独、合金または混合粉末として用いることができる。

【0028】これら金属粉末の中でも、Agを70重量%以上含むものがコスト面や焼成性から好ましく用いる

ことができ、A g 単体であることがさらに好ましい。混合粉末の例として、例えば、A g (8 0 ~ 9 8) - P d (2 0 ~ 2) , A g (9 0 ~ 9 8) - P d (1 0 ~ 2) - P t (2 ~ 1 0) , A g (8 5 ~ 9 8) - P t (1 5 ~ 2) (以上 () 内は重量%を表す) などの 2 元系や 3 元系の混合金属粉末などを用いることができる。

【 0 0 2 9 】本発明の導電性粉末は、例えば、湿式還元法によって製造することができ、還元時間により粒径をコントロールし、還元後の洗浄条件によりタップ密度をコントロールすることにより製造することができる。

【 0 0 3 0 】次に導電ペーストについて説明する。本発明の導電ペーストは、上記導電性粉末と有機成分とを必須成分とするものである。

【 0 0 3 1 】有機成分として、セルロース系誘導体や熱分解性の良好なアクリル系高分子が挙げられるが、これに限定されず、その他の可溶性のポリマー類でもよい。

【 0 0 3 2 】特に、有機成分が光反応性の化合物を含有し、感光性の導電ペーストであることが好ましい。なお、感光性を持たない導電ペーストでは、回路パターン10の形成にスクリーン印刷の手法を用いたり、フォトレジストを用いたエッチング法などでパターン化が行われる。一方、感光性を有する導電ペーストの場合には、パターン露光と現像の工程でパターン化ができる。焼成工程は、いずれの場合にも必須の工程である。

【 0 0 3 3 】光反応性の化合物としては、活性な炭素-炭素二重結合を有する化合物が挙げられ、官能基として、ビニル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基を有する単官能および多官能化合物が応用される。

【 0 0 3 4 】中でも光反応性の化合物として、アクリル酸エステル化合物もしくはメタクリル酸エステル化合物を用いることが好ましい。前述の光反応性化合物の中でも、アクリル酸エステル化合物やメタクリル酸エステル化合物は多様な種類の化合物が開発されているので、それらから反応性、現像性、熱分解性などを考慮して選択することが可能であるからである。

【 0 0 3 5 】また光反応性の化合物としては、光不溶化型のものと光可溶化型のものがあり、いずれも使用可能であるが、本発明においては、取り扱いの容易さや品質設計の多様性から光不溶化型が好ましく用いられる。例えば、分子内に不飽和基などを 1 つ以上有する官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマーを含有するタイプのものが好ましく挙げられる。

【 0 0 3 6 】光反応性化合物を含む有機成分の具体例としては、感光性モノマー、感光性オリゴマー、感光性ポリマーのうち少なくとも 1 種から選ばれた感光性成分の他に、光重合開始剤、必要に応じ増感剤を含むものが挙げられる。

【 0 0 3 7 】さらに感光性の有無に関わらず、導電ペーストを構成する成分として、可塑剤、増粘剤、分散剤、

その他の添加剤を必要に応じて加えることができる。導電ペースト中に加えられる有機成分および各種の有機成分からなる添加剤は、脱バインダー性と関連して回路や電極の特性に影響を与えるので、有機成分の種類と量は、その熱分解性を考慮して選択することが重要である。

【 0 0 3 8 】また本発明の導電ペーストは、導体のガラス基板への接着力を高めるために 0 . 5 ~ 5 重量%のガラスフリットを含有することが好ましく、1 ~ 3 重量%含有することがより好ましい。なお回路パターンの低抵抗化および薄膜化を図るためにはガラスフリットの量は少ない方が好ましい。ガラスフリットは絶縁性であるので含有量が 5 重量%を超えると抵抗が増大し、導電性粉末とガラスフリットの熱膨張係数の違いによる膜剥がれが起こることがある。また、0 . 5 重量%未満では、回路パターンとガラス基板との強固な接着強度が得られ難い。

【 0 0 3 9 】ガラスフリットを添加しなくとも回路パターンは基板に密着しているが、接着力が弱く振動、衝撃などで剥離しやすくなる。特に、ガラス基板などの低温焼成基板では 6 0 0 ℃以下で焼成するため導電性粉末が完全に焼結せず、密着力が不足することがある。

【 0 0 4 0 】すなわちガラスフリットは、導体と基板界面との接着力を高める効果を有するとともに、導電性粉末を焼結するための焼結助剤であるため重要な成分となる。

【 0 0 4 1 】本発明の導電ペーストは、特にプラズマディスプレイパネルやプラズマディスプレイ用基板の電極の形成に好ましく用いることができ、この時導電ペースト中のガラスフリット粉末には、プラズマの放電特性を劣化させる酸化ナトリウム、酸化リチウム、酸化カリウム、酸化バリウム、酸化カルシウムなどのアルカリ金属酸化物および/またはアルカリ土類金属を実質的に含まないことが好ましい。これはガラスフリット中のアルカリ金属成分およびアルカリ土類金属と電極中の銀とが反応し、黄色化する問題があるからである。この原因として、銀がアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属とイオン交換反応し、銀がコロイド化して黄変色すると推定されている。本発明において導電ペーストの主要な構成成分としては、(a) 導電性粉末、(b) 感光性有機成分および(c) ガラスフリットである。ここで感光性有機成分とは、モノマー、オリゴマー、ポリマー、光重合開始剤をさす。ただし、モノマー、オリゴマー、ポリマーのうち少なくとも 1 種が光反応性の化合物を含有していればよい。これらの成分における好ましい組成範囲を例示すると、導電性粉末 8 0 ~ 9 0 重量%、ガラスフリット 1 ~ 3 重量%であり、モノマー、オリゴマー、ポリマーの合計量 9 ~ 1 5 重量%、光重合開始剤はモノマー、オリゴマー、ポリマーの合計量に対して 5 ~ 3 0 重量%である。このような範囲の組成を有する感光性の導

電ペーストは、露光時において紫外線がよく透過し、光硬化の機能が十分に発揮され、現像時における露光部の膜強度が高くなり、微細な解像度を有する回路パターンが形成できる。さらに焼成後の導体の接着強度も高い。

【0042】本発明の導電ペーストは、例えば、上記の導電性粉末、有機成分、ガラスフリットの他に、必要に応じて増感剤、可塑剤、分散剤、安定化剤、チキソトロピー剤（増粘剤）、紫外線吸光剤、有機または無機の沈殿防止剤、有機溶媒などを添加し、混合物のスラリーとし、所定の組成となるように調整されたスラリーをホモジナイザーなどの攪拌機で均質に混合した後、3本ローラーや混練機で均質に分散することにより作製することができる。

【0043】なお、導電ペーストのゲル化を防止するために、導電ペースト中にベンゾトリアゾールを添加することが有効である。特にガラスフリットをベンゾトリアゾールで表面処理した上で導電ペーストに配合するとより有効である。

【0044】導電ペーストの粘度は導電性粉末、ガラスフリットの組成・種類、有機成分、チキソトロピー剤、有機溶媒、可塑剤などの添加割合で調整されるが、その範囲は、1千～15万cps（センチ・ポイズ）である。例えば、ガラス基板への塗布をスクリーン印刷法やバーコーター、ローラーコーター、アプリケーションで1～2回塗布して膜厚2～10μmを得るには1千～10万cpsが好ましい。

【0045】次に本発明の導電ペーストを用いた回路パターンの形成法について一例を挙げて説明する。まず、導電ペーストを基板上に塗布した膜を70～120℃で20～60分加熱して乾燥して溶媒類を蒸発させてから、フォトリソグラフィ法により、回路パターンを有するネガフィルムまたはクロムマスクなどのマスクを介して紫外線を照射して露光し、感光性導電ペーストを光硬化させる。

【0046】露光後、露光部分と未露光部分の現像液に対する溶解度差を利用して、現像を行う。現像液には、感光性ペースト中の有機成分、特にオリゴマーもしくはポリマーが溶解可能な溶液を用いる。

【0047】導電ペーストの塗布膜から露光・現像の工程を経て形成された回路パターンは次に焼成炉で焼成されて、有機成分を熱分解して除去し、同時にガラスフリットを熔融させてガラス基板との密着性を確保し回路パターンを形成する。

【0048】

【実施例】以下に本発明を実施例を用いて具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の濃度は断りのない場合は重量%である。

【0049】実施例1

導電性粉末として、平均粒径1.5μmの単分散球状で

比表面積1.2m²/g、タップ密度4g/cm³の銀粉末を使用した。

【0050】導電性粉体88重量部、ガラスフリット3重量部、感光性ポリマー（X-4007）7重量部、感光性モノマー（トリメチロールプロパントリアクリレート）4重量部、光重合開始剤（2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパノン-1）1.6重量部、増感剤（DET-X-S）0.8重量部、可塑剤（ジブチルフタレート）0.5重量部、チキソトロピー剤（2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアセテートに溶解したSiO₂（濃度15%））3重量部および有機溶媒（γ-ブチロラクトン）10重量部を溶解・混合・分散し3本ローラーで均質に混練して感光性銀ペーストを作製した。ペースト粘度は、6000cpsであった。

【0051】なおペーストに用いたガラスフリットの組成（酸化物表記、%）は、酸化ビスマス（85）、酸化珪素（7.5）、酸化ホウ素（2.3）、酸化亜鉛（2.1）および酸化アルミニウム（1.1）であった。このガラスフリットをベンゾトリアゾールで処理して用いた。処理に用いたベンゾトリアゾール量はガラスフリットに対して4.5%であった。

【0052】ガラスフリットの特性は、ガラス転移点460℃、軟化点540℃、平均粒径0.8μm、トップサイズ3.9μmおよびα₅₀～α₁₀₀73×10⁻⁷/Kであった。

【0053】この感光性導電ペーストを25cm×35cm角のガラス基板にスクリーン印刷法で塗布した。塗布は350メッシュのポリエステル製スクリーン印刷版を用い、印刷条件を検討して、厚み4および6μmの2種類の塗布膜を作製した。次に、塗布膜を80℃で40分間乾燥した。

【0054】回路パターン（ストライプ状、ピッチ140μm、線幅50μm）を有するネガ型のフォトマスクを介して出力15mW/cm²の超高圧水銀灯で約30秒間の紫外線露光を行った。

【0055】現像は、30℃のモノエタノールアミン0.2%水溶液のシャワーで行い、露光されなかった部分を除去した。その後、純水のシャワーで残存する現像液を洗い流し、80℃で20分間乾燥した。

【0056】焼成は、250℃/時の速さで昇温し、最高温度590℃で15分間保持して行った。

【0057】このようにして、ともにピンホールや断線の無い、ピッチ140μm、線幅50μmの良好な回路パターンが得られた。厚みがそれぞれ1.8μmおよび3μmであり、導体の断面は矩形状であった。また、比抵抗値は、3μΩ・cmであった。

【0058】実施例2

露光時に使う回路パターン（ストライプ状）のピッチ、および線幅の異なるネガ型のフォトマスクを用いた以外

は、実施例1と同様に回路パターンを形成した。

【0059】マスクのピッチおよび線幅の組み合わせは、(ピッチ、線幅) = (150、15)、(220、80)、(430、200)である(単位 μm)。

【0060】どれもマスク通りの良好な回路パターンが得られた。

【0061】実施例3

導電性粉末として、平均粒径が $1.4\mu\text{m}$ 、比表面積 $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度 $5.5\text{g}/\text{cm}^3$ の銀粒子を用いた以外は実施例1と同様に回路パターンを形成した。

【0062】どれもピンホールや断線のない、ピッチ $140\mu\text{m}$ 、線幅 $50\mu\text{m}$ の良好な回路パターンが得られた。厚みはそれぞれ $1.8\mu\text{m}$ および $3\mu\text{m}$ であり、導体の断面はほぼ矩形状、わずかに逆テーパ形状であった。また、比抵抗値は、 $3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0063】実施例4

以下の手順にて、AC(交流)型プラズマディスプレイパネルを作製した。

【0064】まず、背面板作製に用いる感光性導電ペー

ストを調整した。

【0065】導電性粉末として、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の単分散球状で比表面積 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度 $4\text{g}/\text{cm}^3$ の銀粉末を使用した。

【0066】導電性粉体88重量部、ガラスフリット3重量部、感光性ポリマー(X-4007)7重量部、感光性モノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート)4重量部、光重合開始剤(2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノーブタノール-1)1.6重量部、増感剤(DETX-S)0.8重量部、可塑剤(ジブチルフタレート)0.5重量部、チキソトロピー剤(2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアセテートに溶解した SiO_2 (濃度15%))3重量部および有機溶媒(γ -ブチロラクトン)10重量部を溶解・混合・分散し3本ローラで均質に混練して感光性銀ペーストを作製した。ペースト粘度は、 600cps であった。

(ガラス粉末)

組成: Li_2O 7%、 SiO_2 22%、 B_2O_3 32%
 BaO 5%、 Al_2O_3 22%、 ZnO 2%
 MgO 6% CaO 4%

熱物性: ガラス転移点 491°C 、軟化点 528°C 、

熱膨張係数 $74\times 10^{-7}/\text{K}$

(ポリマー) 40%メタアクリル酸(MAA)、30%のメチルメタアクリレート(MMA)および30%のステレンからなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシジルメタアクリレート(GMA)を付加反応させた重量平均分子量43000、酸化95の感光性ポリマーの40% γ -ブチロラクトン溶液

(モノマー)

【0067】なおペーストに用いたガラスフリットの組成(酸化物表記、%)は、酸化ビスマス(85)、酸化珪素(7.5)、酸化ホウ素(2.3)、酸化亜鉛

(2.1)および酸化アルミニウム(1.1)であった。このガラスフリットをベンゾトリアゾールで処理して用いた。処理に用いたベンゾトリアゾール量はガラスフリットに対して4.5%であった。ガラスフリットの特性は、ガラス転移点 460°C 、軟化点 540°C 、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ 、トップサイズ $3.9\mu\text{m}$ および $\alpha 50\sim 40073\times 10^{-7}/\text{K}$ であった。

【0068】この感光性導電ペーストを $340\times 260\times 2.8\text{mm}$ サイズのガラス基板(PD-200;旭硝子(株)製)にスクリーン印刷法で塗布した。塗布は350メッシュのポリエステル製スクリーン印刷版を用い、厚み $6\mu\text{m}$ の塗布膜を作製した。次に、塗布膜を 80°C で40分間乾燥した。

【0069】回路パターン(ストライプ状、ピッチ $140\mu\text{m}$ 、線幅 $50\mu\text{m}$)を有するネガ型のフォトマスクを介して出力 $15\text{mW}/\text{cm}^2$ の超高圧水銀灯で約30秒間の紫外線露光を行った。

【0070】現像は、 30°C のモノエタノールアミン0.2%水溶液のシャワーで行い、露光されなかった部分を除去した。その後、純水のシャワーで残存する現像液を洗い流し、 80°C で20分間乾燥した。

【0071】焼成は、 $250^\circ\text{C}/\text{時}$ の速さで昇温し、最高温度 590°C で15分間保持して行った。

【0072】このようにして、ピンホールや断線のない、ピッチ $140\mu\text{m}$ 、線幅 $50\mu\text{m}$ の良好な電極が得られた。厚みは $3\mu\text{m}$ であり、導体の断面は矩形状であった。また、比抵抗値は、 $3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0073】このように形成した電極付きガラス基板に誘電体ペーストをスクリーン印刷法により塗布した後、 550°C で焼成して、厚み $10\mu\text{m}$ の誘電体層を形成した。

【0074】感光性の隔壁形成用ペーストを以下の手順で作成した。使用した材料は以下の通りである。

$\text{X}_2\text{-N-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3))_n\text{N-X}_2$

$\text{X: -CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{O-CO-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

$n=2\sim 10$

(光重合開始剤)

IC-369: "Irgacure"-369(チバ・ガイギー製品) 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-
 50 (4-モルフォリノフェニル)ブタノール-1

(可塑剤)

DBP ; ジブチルフタレート

(有機染料)

スダンIV ; アゾ系有機染料、化学式 $C_{24}H_{20}N_4O$ 、分子量 380.45

(溶媒) γ -ブチロラクトン

(分散剤) "ノブコスペース" 092 (サンノプロ社製)

(安定化剤) 1, 2, 3-ベンゾトリアゾール

まず有機染料 0.08 重量部、分散剤 0.5 重量部を γ -ブチロラクトン 8 重量部に添加し、50℃で撹拌を行い、均一な溶液とした。この溶液にポリマー 38 重量部、モノマー 15 重量部、光開始重合剤 3 重量部、可塑剤 2 重量部、安定化剤 3 重量部を添加混合し、均質に溶解させた。その後この溶液を 400 メッシュのフィルターを用いて濾過し、有機ビヒクルを作製した。該有機ビヒクルに隔壁用ガラス粉末 70 重量部を添加し、3本ローラで混合・分散して隔壁形成用の感光性ペーストを調整した。感光性ペーストの粘度は 30000 cps であった。

【0075】誘電体層上に上記の感光性の隔壁形成用ペーストを塗布し、フォトリソグラフィ法により、パターン形成後、570℃で15分間焼成し、ピッチ140 μm 、線幅20 μm 、高さ100 μm のストライプ状の隔壁を形成した。

【0076】赤、青、緑に発光する蛍光体ペーストをスクリーン印刷法を用いて塗布し、その後焼成(500℃、30分)して隔壁の側面、および隔壁と誘電体層により形成されるセルの底部に蛍光体層を形成して背面板を得た。

【0077】次に、前面板を以下の工程によって作製した。まず、背面板に用いたものと同じガラス基板上に、ITO膜をスパッタ法で製膜後、レジスト塗布し、露光・現像処理、エッチング処理によって厚み0.1 μm 、線幅200 μm の透明電極を形成した。また、黒色銀粉末からなる感光性銀ペーストを用いてフォトリソグラフィ法により、焼成後厚み10 μm 、ピッチ140 μm 、線幅60 μm のバス電極を形成した。

【0078】さらに、電極形成した当該基板上に透明誘電体ペーストを20 μm 塗布し、430℃で20分間保持して焼き付けて誘電体層を形成した。次に透明電極、黒色電極、誘電体層を一様に被覆するように電子ビーム蒸着機を用いて、厚み0.5 μm のMgO膜を形成して前面板を完成させた。

【0079】得られた前面板と背面板とを貼り合わせ封着した後、真空排気を行い、Xe 5%-Ne 95%の放電用ガスを封入し、駆動回路を接合してプラズマディスプレイパネルを作製した。このパネルに電圧を印加して表示を行ったところ、電極の断線やピンホールなどの欠点に由来する表示欠陥はなく良好な表示状態を示した。

【0080】比較例1

導電性粉末として、比表面積0.5 m^2/g 、タップ密度5 g/cm^3 、平均粒径3 μm の銀粒子を用い、印刷厚みを6、8、10 μm の3種類とした以外は、実施例1と同様に回路パターンを形成した。焼成後厚みはそれぞれ3、4、5 μm である。フォトリソグラフィ法による回路パターンの形成はできたが、焼成後厚みが4 μm 以下の薄膜回路パターンではピンホールが観測された。なお焼成後厚み4 μm の回路パターンの比抵抗値は、5 $\mu\Omega \cdot cm$ であった。

【0081】平均粒径3 μm の導電性粉末を用いた場合には、厚み4 μm 以下の高性能薄膜回路パターンを形成することが困難であることがわかった。

【0082】比較例2

導電性粉末として、平均粒径1.5 μm の粒状でタップ密度2.5 g/cm^3 の銀粉末を使用し、実施例1と同様にペーストの作製を試みたが、実施例1と同じ組成では、導電性粉末の体積がタップ密度の違いの分かきむため、有機成分量が十分でなく、ペースト状にならなかった。

【0083】そこで、実施例1の組成に対して導電性粉末以外の成分を1.6倍に増量してペーストを作製し、また、印刷厚みを6、10 μm の2種類とし、実施例1と同様に回路パターンを形成した。焼成後厚みはそれぞれおよそ3、5 μm であった。フォトリソグラフィ法による回路パターンの形成はできたが、ピンホールが多く観測され、焼成後厚みがそれぞれ0~5、0~8 μm と均一性、表面平坦性に大きく欠ける回路パターンであった。タップ密度2.5 g/cm^3 の導電性粉末を用いた場合には、厚み4 μm 以下の高性能薄膜回路パターンを形成することが困難であることがわかった。

略記号の説明

X-4007 : 40%メタクリル酸、30%メチルメタクリレート、30%スチレンからなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシジルメタクリレートを付加重合させた重量平均分子量43,000、酸価95のポリマー。DET-X-S : 2,4-ジエチルチオキサントン

【0084】

【発明の効果】本発明のプラズマディスプレイ用導電ペーストは、平均粒径が0.5~2 μm で、かつタップ密度が3~7 g/cm^3 であり、さらに比表面積が0.4~1.5 m^2/g であるため分散性が高く、当該導電性粉末と有機成分とを必須成分とするプラズマディスプレイ用導電ペーストを回路パターンの形成に用いることによって、4 μm 以下の薄膜化が達成でき、かつピンホールや断線のない低抵抗な回路パターンが形成でき、プラズマディスプレイの大型化にも十分対応できるものである。さらに薄膜化により、回路パターン部のコスト低減も達成することができる。

【0085】特に、導電ペースト中に有機成分として光反応性の化合物を含有させ感光性導電ペーストとすることにより、フォトリソグラフィ法による回路パターンの

形成を行った場合には、露光時のマスクパターンと同じ微細なパターンを形成できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

H 0 1 J 9/227

F I

H 0 1 J 9/227

E

(56)参考文献

特開 平 9 - 142878 (J P , A)

特開 平 10 - 75039 (J P , A)

特開 平 8 - 246001 (J P , A)

特開 平 10 - 88206 (J P , A)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, D B 名)

G03F 7/00 - 7/42

H01B 1/00 - 1/24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.